

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成23年10月27日(2011.10.27)

【公開番号】特開2009-235372(P2009-235372A)

【公開日】平成21年10月15日(2009.10.15)

【年通号数】公開・登録公報2009-041

【出願番号】特願2008-230241(P2008-230241)

【国際特許分類】

C 08 F 20/22 (2006.01)

A 61 K 49/00 (2006.01)

C 08 F 4/40 (2006.01)

【F I】

C 08 F 20/22
A 61 K 49/00 C
C 08 F 4/40

【手続補正書】

【提出日】平成23年9月8日(2011.9.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

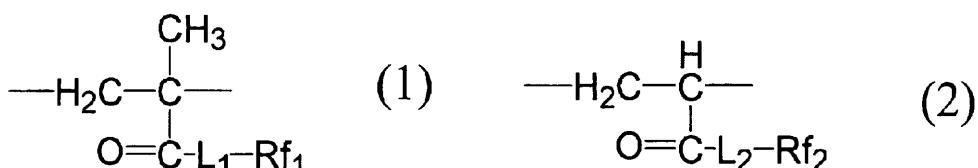
【請求項1】

脂肪族系の分岐ポリマーの複数の分岐末端に、フッ素原子を含有するユニットを有し、前記ユニットが、フッ素原子を含有する繰り返し単位を有する重合体であることを特徴とするデンドリマー粒子。

【請求項2】

前記フッ素原子を含有する繰り返し単位が、下記一般式(1)もしくは(2)で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載のデンドリマー粒子

【化1】



[ここで、Rf₁及びRf₂は、フッ素原子を含有する直鎖状若しくは分岐しているアルキル基、フッ素原子を含有する直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキル基、フッ素原子を含有する直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキレン基のモノマーまたはオリゴマー(これらのアルキル基、オキシアルキル基、オキシアルキレン基中の水素は水素以外の原子あるいは原子団で置換されていても良く、これらのアルキル基またはオキシアルキル基中の-C H₂-は-O-、-CO-、-NH-、-COO-のいずれかで置換されていても良い)のいずれかを示し、

L₁、L₂は、単結合、または、-O-、アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、オキシアルキレン基及び-NR₁R₂- (R₁は水素もしくはアルキル基、R₂は単結合またはアルキレン基、水酸基を有するアルキレン基及びオキシアルキレン基から選ばれる2価の結合基を表す)から選ばれる2価の結合基を示す]。

【請求項3】

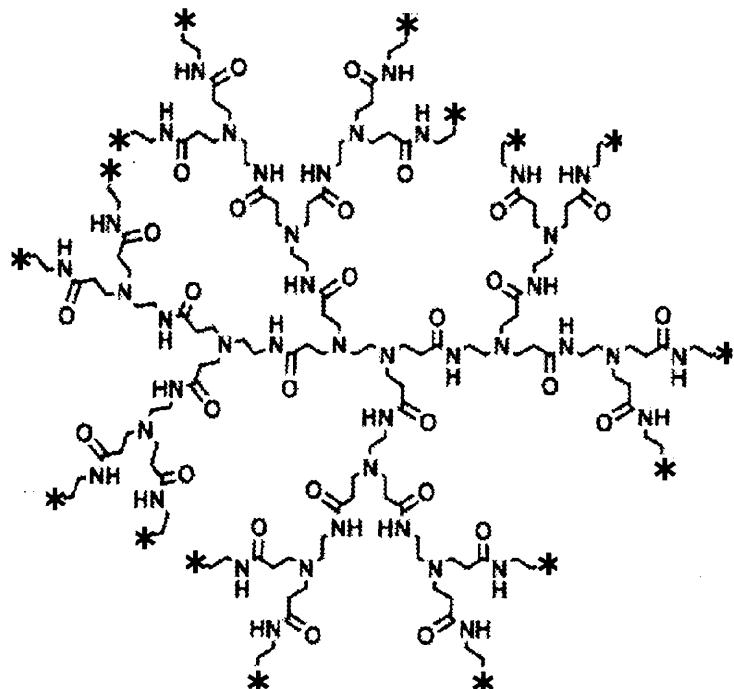
下記の一般式 (I) で表され、数平均分子量が 12×10^4 以上 150×10^4 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のデンドリマー粒子。

A - X (I)

式 (I) において、A は下記の式 (i) であり、X は下記の式 (i i) もしくは (i i i) で表される繰り返し単位を有する重合体、あるいは、式 (i v) である。

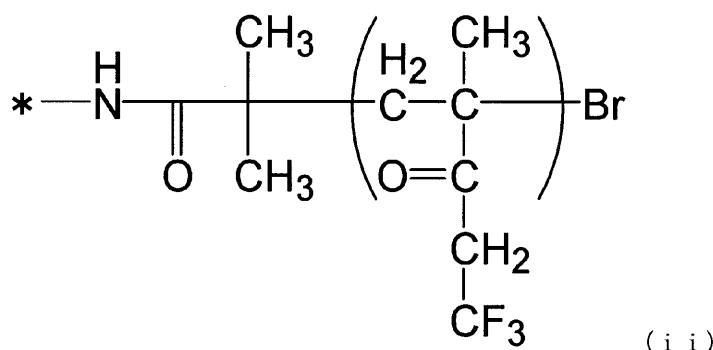
式 (i) 中の * は結合手を表し、16 個の * のうち 14 個の * は、式 (i i) もしくは (i i i) の窒素原子と結合し、2 個の * は、式 (i v) の窒素原子と結合する。式 (i i) 乃至 (i v) の * は式 (i) と結合する。

【化 2】



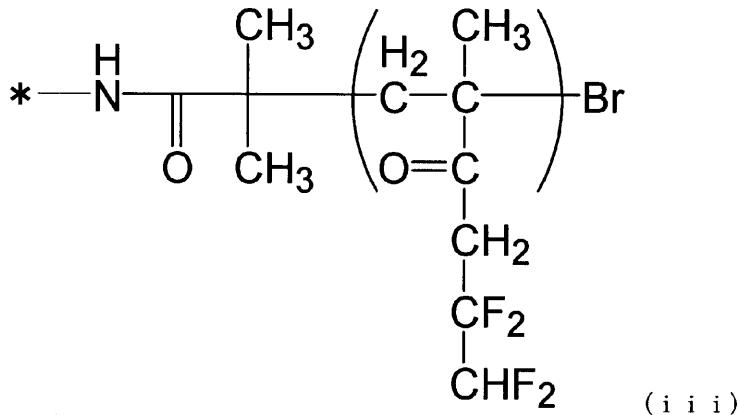
(i)

【化 3】



(i i)

【化4】



* - NH₂ (i v)

【請求項4】

前記ユニットが、フッ素原子を含有する繰り返し単位とフッ素原子を含有しない繰り返し単位とからなる重合体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のデンドリマー粒子。

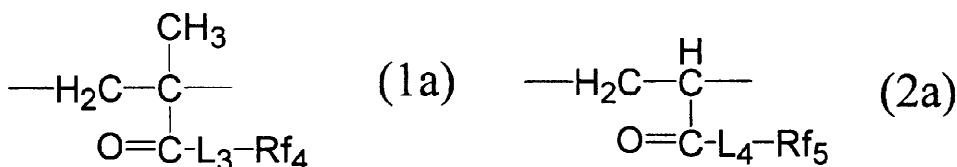
【請求項5】

前記フッ素原子を含有しない繰り返し単位が、前記フッ素原子を含有する繰り返し単位よりも外側に存在することを特徴とする請求項4に記載のデンドリマー粒子。

【請求項6】

前記フッ素原子を含有しない繰り返し単位が、下記一般式(1a)もしくは(2a)で表される構造を有することを特徴とする請求項4または5に記載のデンドリマー粒子

【化5】



[ここで、Rf₄及びRf₅は、フッ素原子を含有しない直鎖状若しくは分岐しているアルキル基、フッ素原子を含有しない直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキル基、フッ素原子を含有しない直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキレン基のモノマーまたはオリゴマー（これらのアルキル基、オキシアルキル基、オキシアルキレン基中の水素は水素以外の原子あるいは原子団で置換されていても良く、これらのアルキル基またはオキシアルキル基中の-CH₂-は-O-、-CO-、-NH-、-COO-のいずれかで置換されていても良い）のいずれかを示す。]

L₃、L₄は、単結合、または、-O-、アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、オキシアルキレン基及び-NR₃R₄-（R₃は水素もしくはアルキル基、R₄は単結合またはアルキレン基、水酸基を有するアルキレン基及びオキシアルキレン基から選ばれる2価の結合基を表す）から選ばれる2価の結合基を示す]。

【請求項7】

親水性基を有する請求項1乃至6のいずれかに記載のデンドリマー粒子。

【請求項8】

前記親水性基として、-OH、-COOH、-NH₂、-O-、-NH-のうち少なくとも一つを有することを特徴とする請求項7に記載のデンドリマー粒子。

【請求項9】

粒径が10nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のデンドリマー粒子。

【請求項 10】

請求項1乃至9のいずれかに記載のデンドリマー粒子を含有することを特徴とするMR-I用造影剤。

【請求項 11】

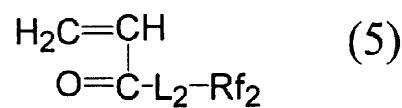
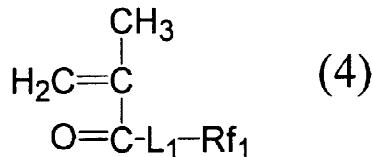
脂肪族系の分岐ポリマーの複数の分岐末端にフッ素原子を含有するユニットを設ける工程を有するデンドリマー粒子の製造方法であって、

前記フッ素原子を含有するユニットを設ける工程が、脂肪族系の分岐ポリマーの複数の分岐末端にフッ素原子を含有するモノマーからなる重合体を設ける工程であることを特徴とするデンドリマー粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記フッ素原子を含有するモノマーが、下記一般式(4)もしくは(5)で表される構造を有することを特徴とする請求項11に記載のデンドリマー粒子の製造方法。

【化6】



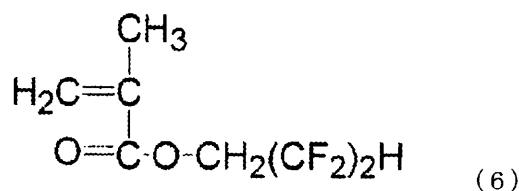
[ここで、Rf₁及びRf₂は、フッ素原子を含有する直鎖状若しくは分岐しているアルキル基、フッ素原子を含有する直鎖状若しくは分岐してもよいオキシアルキル基、フッ素原子を含有する直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキレン基のモノマーまたはオリゴマー（これらのアルキル基、オキシアルキル基、オキシアルキレン基中の水素は水素以外の原子あるいは原子団で置換されていても良く、これらのアルキル基またはオキシアルキル基中の-CH₂-は-O-、-CO-、-NH-、-COO-のいずれかで置換されていても良い）のいずれかを示し、

L₁、L₂は、単結合、または、-O-、アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、オキシアルキレン基及び-NR₁R₂-（R₁は水素もしくはアルキル基、R₂は単結合またはアルキレン基、水酸基を有するアルキレン基及びオキシアルキレン基から選ばれる2価の結合基を表す）から選ばれる2価の結合基を示す]。

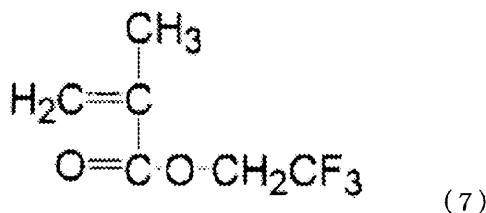
【請求項 13】

前記フッ素原子を含有するモノマーが、下記の式(6)もしくは(7)で表される構造を有することを特徴とする請求項11または12に記載のデンドリマー粒子の製造方法。

【化7】



【化8】



【請求項 14】

前記フッ素原子を含有するモノマーからなる重合体を設ける工程が、リビングラジカル重合法を用いた工程であることを特徴とする請求項11乃至13のいずれかに記載のデンドリマー粒子の製造方法。

【請求項 1 5】

前記リビングラジカル重合法として、原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とする請求項 1 4 に記載のデンドリマー粒子の製造方法。

【請求項 1 6】

前記フッ素原子を含有するモノマーからなる重合体を設ける工程の後に、該フッ素原子を含有するモノマーからなる重合体の末端にフッ素原子を含有しないモノマーからなる重合体を設けることを特徴とする請求項 1 1 乃至 1 5 のいずれかに記載のデンドリマー粒子の製造方法。

【請求項 1 7】

前記フッ素原子を含有しないモノマーが、下記一般式 (4a) もしくは (5a) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 6 に記載のデンドリマー粒子の製造方法。

【化 9】



[ここで、Rf₄及びRf₅は、フッ素原子を含有しない直鎖状若しくは分岐しているアルキル基、フッ素原子を含有しない直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキル基、フッ素原子を含有しない直鎖状若しくは分岐しているオキシアルキレン基のモノマーまたはオリゴマー（これらのアルキル基、オキシアルキル基、オキシアルキレン基中の水素は水素以外の原子あるいは原子団で置換されていても良く、これらのアルキル基またはオキシアルキル基中の-CH₂-は-O-、-CO-、-NH-、-COO-のいずれかで置換されていても良い）のいずれかを示し、

L₃、L₄は、単結合、または、-O-、アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、オキシアルキレン基及び-NR₃R₄-（R₃は水素もしくはアルキル基、R₄は単結合またはアルキレン基、水酸基を有するアルキレン基及びオキシアルキレン基から選ばれる2価の結合基を表す）から選ばれる2価の結合基を示す]。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明の第一は、脂肪族系の分岐ポリマーの複数の分岐末端に、フッ素原子を含有するユニットを有し、前記ユニットが、フッ素原子を含有する繰り返し単位を有する重合体であることを特徴とするデンドリマー粒子である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

また、本発明の第三は、脂肪族系の分岐ポリマーの複数の分岐末端にフッ素原子を含有するユニットを設ける工程を有するデンドリマー粒子の製造方法であって、前記フッ素原子を含有するユニットを設ける工程が、脂肪族系の分岐ポリマーの複数の分岐末端にフッ素原子を含有するモノマーからなる重合体を設ける工程であることを特徴とするデンドリマー粒子の製造方法である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 3】

(実施例11)

ポリ(2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート)ポリアミドアミンデンドリマー(PAMAM-g-PTFPMA)の合成

[反応]

実施例1の反応1で得られた生成物3.01 mg (5.6×10^{-4} mmol)を重合開始剤として、リガンドに4,4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン(アルドリッヂ製) 63.6 mg (0.16 mmol), 触媒に塩化銅(I)(和光純薬製) 7.74 mg (0.078 mmol)、溶媒にN,N-ジメチルホルムアミド756 μ Lを用いて、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート(アルドリッヂ製) 4.73 g (24 mmol)のリビングラジカル重合を行った。重合溶液はこれらの試薬をfreeze-pump-thawによりロータリーーポンプおよびディフュージョンポンプでそれぞれ3サイクル繰り返し、脱気操作を行った後、混合し調製した。この溶液を脱気した重合管内に分配し、封管後、90 の油浴中で10分間、重合反応を行った。重合終了後、得られた生成物をメタノールを溶媒として再沈殿を行い、白色固体生成物を得た。